

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-185147

(P2001-185147A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-368910

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999.12.27)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 橋本 知孝

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山下 正隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 兼清 浩司

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量であり、かつ良好な室温及び低温での容量維持率を兼ね備えた非水電解液二次電池を実現することである。

【解決手段】 表面被覆されたグラファイトに対して被覆を行っていないグラファイトを特定範囲で混合された負極材料を、電解液として非水系電解液を用いた非水電解液二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (002)面の平均面間隔を示す d_{002} が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、c軸方向の結晶子の大きさを示す L_c が10nm以上の高結晶性構造を有する黒鉛材料の表面を非黒鉛質炭素で被覆することにより得られる平均粒径が10～30 μ m、比表面積が5m²/g以下の被覆炭素材料(A)と、 d_{002} が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、 L_c が10nm以上、平均粒径が10～30 μ m、比表面積が7m²/g以下である黒鉛材料(B)を混合した混合物を負極に用いた非水電解液二次電池において、前記黒鉛材料(B)を20～80wt%の範囲で含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 請求項1における炭素の混合物に平均粒径が2～8 μ mである炭素材料(C)を5～40wt%の範囲で混合したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 請求項1における黒鉛材料(B)が d_{002} が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、 L_c が10nm以上、平均粒径が10～30 μ m、比表面積が5m²/g以下の黒鉛化炭素繊維である請求項1又は2の非水系リチウムイオン二次電池。

【請求項4】 請求項3における炭素の混合物に平均粒径が2～8 μ mである炭素材料(C)を5～40wt%の範囲で混合したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高容量の非水電解液二次電池に関するものであり、特に室温及び低温における充放電サイクルに優れたものに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子携帯機器の発達に伴ない、その駆動源となる電池の発達には著しいものがある。その中でもリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有することから特に注目を集めている。現在、一般的に知られているリチウムイオン二次電池は、負極活物質には炭素素材、アモルファス合金、アモルファス金属酸化物などの可逆的にリチウム吸蔵放出が可能な物質を、正極活物質にはコバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属を含むリチウム複合酸化物を用い、両極間をリチウムイオンが移動する事によって充放電を行う機構を有している。両極に使用される活物質はエネルギー密度が高いため電池の小型化、軽量化が可能となる。このためリチウムイオン二次電池は、小型化、軽量化が望まれるカメラ一体型VTRあるいは携帯電話等の携帯機器に多く使用されるようになってきている。

【0003】さらに最近は、リチウムイオン二次電池を、携帯機器だけでなく、中型、大型の電源装置に用い

ようとする試みがある。中型、大型の電源装置は、電気自動車や電気モーター併用自転車の駆動モーター用電源、家庭用のエネルギー備蓄装置であるロードレベラー、通信機器やOA機器を大量に扱う事業所等のバックアップ電源、電力を大量に消費する研究所、製造所の自家発電機に付帯した電力貯蔵装置などその応用範囲は広い。

【0004】現在市販されているリチウムイオン二次電池の負極は、1000℃前後で焼成したコークスと天然或いは2800℃前後で焼成した黒鉛が用いられている。コークスを負極に用いた場合、リチウムの挿入速度が大きく急速充放電性能が優れ、特に低温での充放電サイクル性が良好な長所を有するものの、重量及び容積当たりの容量が小さいことから、電池容量が小さい欠点がある。一方、黒鉛を負極に用いた場合、重量及び容積当たりの容量が大きく、電池容量が大きい長所があるものの、リチウムの挿入速度が小さく急速充放電性能が低く、低温での充放電サイクル性が低い問題がある。特開平4-368778号公報、特開平4-370662号公報、特開平5-94838号公報、特開平5-121066号公報などが、黒鉛粒子の表面を低結晶性の炭素体で被覆する表面被覆炭素材料を提案している。この表面被覆炭素材料は容量は黒鉛に近く、またリチウム挿入速度も大きく、低温でのサイクル性が優れている。しかしながら、室温でのサイクル性が十分に高くない問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は非水電解液二次において、高容量と良好な室温及び低温での容量維持率を兼ね備えた優れたものを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の問題を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、表面被覆された黒鉛に対して被覆を行っていない黒鉛が特定範囲で混合された場合、高容量と良好な室温及び、低温での容量維持率を兼ね備えた電池となることを見出した。すなわち本発明は以下の二次電池を提案するものである。

(1) (002)面の平均面間隔を示す d_{002} が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、c軸方向の結晶子の大きさを示す L_c が10nm以上の高結晶性構造を有する黒鉛材料の表面を非黒鉛質炭素で被覆することにより得られる平均粒径が10～30 μ m、比表面積が5m²/g以下の被覆炭素材料(A)と、 d_{002} が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、 L_c が10nm以上、平均粒径が10～30 μ m、比表面積が7m²/g以下である黒鉛材料(B)を混合した混合物を負極に用いた非水電解液二次電池において、前記黒鉛材料(B)を20～80wt%の範囲で含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【0007】(2)上記(1)における炭素の混合物に平均粒径が2~8 μm である炭素材料(C)を5~40wt%の範囲で混合したことを特徴とする非水電解液二次電池。

(3)上記(1)における黒鉛材料(B)がd002が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、Lcが10nm以上、平均粒径が10~30 μm 、比表面積が5m²/g以下の黒鉛化炭素繊維である上記(1)又は2の非水系リチウムイオン二次電池。

(4)上記(3)における炭素の混合物に平均粒径が2~8 μm である炭素材料(C)を5~40wt%の範囲で混合したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の負極材料は、非黒鉛質炭素に被覆された黒鉛材料と被覆を施されていない黒鉛材料の混合物が選ばれる。被覆された黒鉛材料は、芯材の黒鉛粒子に非黒鉛質炭素前駆体を一部もしくは全ての表面を被覆した後に焼成を行ない得ることができる。芯材の黒鉛材料は(002)面の平均面間隔を示すd002が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、c軸方向の結晶子の大きさを示すLcが10nm以上であることが必要である。d002の大きさが0.3380nm以上、或いはLcが10nm未満の炭素材料は結晶構造が未発達であり、充放電量が十分に大きくない。粒子の形状は鱗状、鱗片状、球状、塊状、繊維状等いずれのものも用いることができる。

【0009】本発明においてd002及びLcは、各炭素材料とシリコン粉末を重量比が1:1となるよう混合したものをX線回折装置にて測定を行ない算出した。d002の値は炭素材料の(002)面による回折角:2 θ をシリコンの(111)面の回折角で補正を行ない、Braggの式(1)より求めた。

$$2d\sin\theta=\lambda\cdots(1)$$

一方、Lcの値は(002)面の回折角:2 θ と回折ピークの半値幅: β によるScherrerの式(2)より求めた。

$$Lc=K\lambda/\beta\cos\theta\cdots(2)$$

【0010】非黒鉛質炭素の前駆体としてはコールターピッチ、石油系油及び石炭系油等の重質油、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレンなどの縮合多環芳香族を加熱加圧して得られるタール類、塩化ビニール、塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、芳香族ポリアミド、フルフリルアルコール樹脂、イミド樹脂等の樹脂等があげられる。これら前駆体による黒鉛材料の被覆は、前駆体と黒鉛材料の混合、溶剤洗浄、焼成の工程からなる。混合はリボン混合機、スクリュウ型混合機、櫛型混合機等の一般的な混合機を用いることができる。洗浄に用いる溶剤はアセトン、キノリン、トルエン、ベンゼン、石油及び石炭系の軽油及び中油などの溶剤を用いることが

できる。被覆後の焼成温度は700℃から2000℃が望ましく、より好ましくは900℃以上、1500℃以下で行うことが好ましい。これは700℃未満の温度では被覆した有機物の炭素化が十分でなく、得られた被覆後の炭素材料の充放電効率が低くなり、1500℃以上では被覆した前駆体が芯材黒鉛材料から剥離等を起こすと考えられ、充放電効率が低下する。焼成時の雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウム、水素等、あるいは真空中で行うことができる。真空中で加熱処理を行う場合、得られる炭化収率は減少するが、充放電効率が向上する傾向があり特に有効である。焼成後の粒子は粉碎、解砕、分級を行い、目標とする径の粒子を得ることができる。

【0011】被覆された黒鉛材料の平均粒径は10~30 μm 、比表面積は5m²/g以下とすることが必要である。平均粒径が10 μm 以下の場合には充放電効率が低下し、電池容量が低下する。30 μm 以上では炭素粒子内のリチウムの拡散が遅くなり、良好なサイクル性を維持することが困難となる。また比表面積が5m²/gより大きいと、過充電時の負極と電解液の反応が急激に起こるため過充電特性が低下する。

【0012】本発明においてBET比表面積測定は、コールター社製のSA3100を使用して測定を行なった。粒子径測定はSYMPATEC社製の乾式流動分散ユニットRODOS及びレーザー回折式粒度分布測定光学システムHEROS-BASIS/KA(0.5~175 μm レンジ)を使用して測定し、平均粒径は50%累積径値D(50%)の値を用いた。但し、これらの測定を行う解析装置についてはこの限りでない。

【0013】被覆を施されていない黒鉛材料は(002)面の平均面間隔を示すd002が0.3350nm以上、0.3380nm未満の範囲にあり、c軸方向の結晶子の大きさを示すLcが10nm以上であることが必要である。d002の大きさが0.3380nm以上、或いはLcが10nm未満の炭素材料は結晶構造が未発達であり、充放電量が十分に大きくない。また、平均粒径は10~30 μm 、比表面積は7m²/g以下とすることが必要である。平均粒径が10 μm 以下の場合には充放電効率が低下し、電池容量が低下する。30 μm 以上では炭素粒子内のリチウムの拡散が遅くなり、良好なサイクル性を維持することが困難となる。また比表面積が7m²/gより大きいと、過充電及時の負極と電解液の反応が急激に起こるため安全上好ましくない。黒鉛粒子の形状は鱗状、鱗片状、球状、塊状、繊維状等いずれのものも用いることができるが、特に繊維状の黒鉛材料が好ましい。

【0014】被覆された黒鉛材料と被覆を施されていない黒鉛材料の混合比は、被覆されていない黒鉛材料の含有率が20wt%以上、80wt%以下が好ましく、特に30wt%以上、70wt%以下が好ましい。20wt%以下では室温におけるサイクル性が低下し、80wt

t%以上では0℃等の低温におけるサイクル性が低下する。被覆された黒鉛材料と被覆を施されていない黒鉛材料の混合は、分散液である水系或溶剤或いは有機系溶剤に加える前に乾式混合するか、もしくは分散液にそれぞれの粒子を加えた後で湿式混合するかのいずれの方法でも行うことができる。

【0015】また、上記の混合された黒鉛材料と平均粒径が2~8 μ mである炭素材料の混合物は、平均粒径が2~8 μ mである炭素粉末の含有率が5~40wt%の範囲で混合することにより、室温におけるサイクル性が向上する。5wt%以下ではその効果が小さく、40wt%以上では負極活物質の比表面積が大きくなり過ぎ、耐過充電性等の性能が低下するため良好な性能バランスの電池が得られない。混合範囲は10~30wt%が特に望ましい。これらの混合は分散液である水系或溶剤或いは有機系溶剤に加える前に乾式混合するか、分散液にそれぞれの粒子を加えた後で湿式混合することのいずれでも行うことができる。

【0016】負極の集電体としてはCu、Ni、ステンレススチールなどの8~100 μ m程度の厚みの金属製箔或いは網等が用いられる。結着剤としてはテフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、スチレン/ブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、各種組成のラテックス及びアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、フッ素化ゴム、クロロプレン、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロモノクロルエチレン、無水マレイン酸のうち1種類或いは2種類以上フッ化ビニリデンとの共重合体などが用いられる。特に好ましい結着剤としては、スチレン/ブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、無水マレイン酸のうち1種類或いは2種類以上とフッ化ビニリデンとの共重合体があげられる。

【0017】負極の活物質かさ密度は1.0g/cm³以上、1.6g/cm³未満が好ましい。1.0g/cm³未満では電池内に入れられる活物質質量が少なくなり、電池容量が小さくなる。また、1.6g/cm³より大きいとリチウム挿入速度が低下し、低温でのサイクル特性が低下する。より好ましくは1.1g/cm³以上、1.55g/cm³未満の範囲である。負極塗布量は150g/m²以下が好ましく、より好ましくは130g/m²である。負極塗布量が150g/m²より大きいと過電圧が増加し、低温でのサイクル性等の性能が低下する。

【0018】次に本発明の電池の正極について説明する。本発明の電池の正極材料としてはリチウムイオンが可逆的に放出・吸蔵でき、電子輸送が容易に行えるように電子伝導度が高い材料が好ましい。この材料としては、例えば、TiS₂、TiS₃、MoS₂、MoS₃、F

eS、FeS₂、TaS₂、CuS、Cu₂S、CuCoS₄などの金属硫化物、V₂O₅、V₆O₁₃、MoO₃、MnO₂、CuO、Cu₅V₂O₁₂、Cr₂O₃、TiO₂などの金属酸化物、NbSe₃、VSe₂などの金属セレン化物、LiVO₂、LiCrO₂、LiFeO₂、LiNiO₂、LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄などのアルカリ金属含有複合酸化物を用いることができる。通常はこれらのうちリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物など容量の大きな材料を使用することが好ましい。これらの材料を電極として用いる加工方法は、前記負極電極の場合と同様の方法が利用可能である。

【0019】正極の集電体としてはAl、Cu、Ni、ステンレススチールなどの8~100 μ m程度の厚みの金属製箔、或いは網等が用いられるが、特にAl製の金属製箔或いは網等を用いることが好ましい。次に、リチウムイオン移動媒体について説明する。このイオン移動媒体としては、例えば、リチウム塩を均一に溶解した非プロトン性有機溶剤の溶液、リチウム塩を高分子マトリックスに均一分散させた固体または粘調体、前記の非プロトン性有機溶剤の溶媒と高分子マトリックスの混合物などが用いられる。これらに用いるリチウム塩の具体例としては、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiSbF₆、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiHF₂、LiSCN、CF₃SO₃Li、C₄F₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、(CF₃SO₂)₃CLi、(C₄F₉SO₂)₂NLi、或いはこれらの混合物などがある。また、該移動媒体に用いる非プロトン性有機溶剤として、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、メチルエチルカーボネイト、ジメチルカーボネイトなどの有機カーボネイト、ガンマブチラクトン、プロピオラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチルなど脂肪族有機エステル、グリム、ジグリム、トリグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、シリコンオイルなどの有機エーテル、ピリジン、トリエチルアミンなどの有機アミン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどの有機ニトリルの単体、または混合物を少なくとも一部含有するものであり、これに他の非プロトン性有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、デカリンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ペンタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、フェノール、カテコール、ビスフェノールなどのアルキルエステル、芳香族エステルやクロロフォルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、フロン、トリクレンなどのハロゲン系炭化水素を混合使用することも可能である。

【0020】イオン移動媒体にプロトン性有機溶剤を用いることは、電極表面で有機溶剤のプロトンが還元されるため水素ガスが発生するとともに充放電効率低下を引

き起し好ましくない。次に前記高分子マトリックスとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラルなどの脂肪族ポリエーテル、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィドなどの脂肪族ポリチオエーテル、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリイミドおよびその前駆体、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。

【0021】また、この移動媒体の一部に正極と負極の短絡防止のためのセパレータを設けることができる。このセパレータの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースなどの材料の多孔性シート、不織布が用いられる。また本発明において、二次電池の電池形態は特に限定されず、円筒型、角形、薄角型、カード型、コイン型、シート型などいかなる形態にも適用可能である。本発明の電池は、従来の負極材料を用いた電池に比較してリチウム挿入速度が大きく、室温及び低温での安定した充放電サイクル寿命となり、工業上極めて有用である。以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0022】

【実施例1】負極材料としてKS44（ロンザ社製）

〔d002：0.33505nm、Lc：87nm〕と石炭系中ピッチ（軟化点80℃）を1：3の重量比で真空中、300℃で1時間攪拌混合した。混合物をキノリンを用いて100℃で1時間濾過洗浄を行った後に乾燥後を施した。次いでAr雰囲気下の焼成炉内で1100℃、2時間焼成を行ない非黒鉛質炭素被覆黒鉛材料とした。この非黒鉛質炭素被覆黒鉛材料の比表面積は2.27m²/g、平均粒径は18.3μmであった。これに対して鱗片状天然黒鉛：BF-20A（株式会社中越黒鉛工業所製）〔d002：0.3354nm、Lc：67nm、平均粒径：20.5μm、比表面積：5.4m²/g〕を1：1の重量比でターブラーミキサーにて混合した。この混合物にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12μmの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は98g/m²であり、活物質かさ密度は1.38g/cm³であった。

【0023】次に、正極材料として水酸化リチウム、水酸化コバルトを混合後、大気中800℃の温度で8時間加熱してLiCoO₂を合成した。このLiCoO₂100重量部に対して、導電材として平均粒径3.3μmのグラファイト6重量部と平均粒径0.04μmの非黒鉛質炭素粉末2.5重量部を混ぜ合わせ、コンパウンドとした。コンパウンドに対してポリフッ化ビニリデン3

重量部を含むN-メチルピロリドン溶液にこのコンパウンドを分散させ、その分散液を厚さ20μmのアルミニウム箔上に厚さが均一となるよう塗布した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた正極の塗布量は268g/m²であり、活物質かさ密度は2.95g/cm³であった。

【0024】続いて以上のように作製した正極と負極の幅を約55mm、長さを約80cmに切断したものを厚さ25μmのポリエチレン製微多孔膜のセパレータを介してロール状に径約17mmで巻き取った。この巻き取ったコイルを径約18mm、長さ65mmの鉄製の鉄缶に入れ、更にLiPF₆を1mol/l溶解したエチレンカーボネート、メチルエチルカーボネートの体積比で1：1の電解液を約6g入れ、封口して作製した。

【0025】この電池を20℃一定の恒温槽中で1サイクル目に0.3C定電流後4.2V定電位（正極・負極間電位）で8時間充電した後、0.3C定電流で3.0Vの電位まで放電して充放電特性を評価した。ここで1.0Cはフル充電状態の電量を1時間で放電できる電流値であり、この電池の1.0Cは1450mAに相当する。1回目の充放電後、0℃一定の恒温槽中で0.5C、4.2Vで定電流定電圧方式で3時間充電した後、0.5Cで3.0Vまで放電するサイクルを50回繰り返した。この時、次の式で示される50サイクル放電量維持率は92%であった。

$$\text{【0026】50サイクル放電量維持率(\%)} = \left[\frac{(50\text{サイクル目の放電量})}{(2\text{サイクル目の放電量})} \right] \times 100$$

この条件で充電状態のまま電池を解体し負極上を観察したところ電析リチウムは観察されなかった。また、1回目の充放電後、20℃一定の恒温槽中で1.0C、4.2Vで定電流定電圧方式で3時間充電した後、1.0Cで3.0Vまで放電するサイクルを100回繰り返した。この時、次の式で示される100サイクル放電量維持率は92%であった。

$$100\text{サイクル放電量維持率(\%)} = \left[\frac{(100\text{サイクル目の放電量})}{(2\text{サイクル目の放電量})} \right] \times 100$$

【0027】

【実施例2】実施例1で作製した被覆黒鉛材料とBF-20Aを4：1の重量比でターブラーミキサーで混合した。この混合物にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12μmの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は95g/m²であり、活物質かさ密度は1.40g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電量維持率は92%であった。また20℃における100サイクル放電量維持率は88%であ

った。

【0028】

【実施例3】実施例1で作製した被覆黒鉛材料とBF-20Aを1:4の重量比でターブラーミキサーで混合した。この混合物にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は99g/m²であり、活物質かさ密度は1.38g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電容量維持率は85%であった。また20℃における100サイクル放電容量維持率は90%であった。

【0029】

【実施例4】実施例1で作製した被覆黒鉛材料とBF-20A、更にSFG6（ロンザ社製）[平均粒径:3.3 μ m]を1:1:0.5の重量比でターブラーミキサーで混合した。この混合物にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は97g/m²であり、活物質かさ密度は1.42g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電容量維持率は93%であった。また20℃における100サイクル放電容量維持率は95%であった。

【0030】

【実施例5】実施例1で作製した被覆黒鉛材料と繊維状黒鉛材料：メルブロンミルド（ペトカ株式会社製）[d002:0.3360nm、Lc:48nm、平均粒径:14.2 μ m、比表面積:1.1m²/g]を1:1の重量比でターブラーミキサーで混合した。この混合物にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は108g/m²であり、活物質かさ密度は1.39g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電容量維持率は95%であった。また20℃における100サイクル放電容量維持率は93%であった。

【0031】

【実施例6】実施例1で作製した被覆黒鉛材料とメルブロンミルド、更にSFG6を1:1:0.5の重量比でターブラーミキサーで混合した。この混合物にカルボキ

シメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は110g/m²であり、活物質かさ密度は1.42g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電容量維持率は94%であった。また20℃における100サイクル放電容量維持率は96%であった。

【0032】

【比較例1】実施例1で作製した被覆黒鉛材料にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は94g/m²であり、活物質かさ密度は1.44g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電容量維持率は94%であった。また20℃における100サイクル放電容量維持率は75%であった。

【0033】

【比較例2】実施例1で作製した被覆黒鉛材料とBF-20Aを9:1の重量比でターブラーミキサーで混合した。この混合物にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は96g/m²であり、活物質かさ密度は1.45g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電容量維持率は90%であった。また20℃における100サイクル放電容量維持率は76%であった。

【0034】

【比較例3】実施例1で作製した被覆黒鉛材料とBF-20Aを1:9の重量比でターブラーミキサーで混合した。この混合物にカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は95g/m²であり、活物質かさ密度は1.44g/cm³であった。負極以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。0℃における50サイクル放電容量維持率は68%であった。また20℃における100サイクル放電容量維持率は84%であった。

【0035】

【比較例4】BF-20Aにカルボキシメチルセルロース、スチレン/ブタジエンラテックスを重量比で100部、1部、2部の割合で混合し、水に溶解してスラリー状とした。これを厚さ12 μ mの銅箔に均一な厚さに塗工した後、乾燥及びロールプレスを行なった。得られた負極の塗布量は95g/m²であり、活物質かさ密度は1.48g/cm³であった。負極以外は実施例1と同 *

*様にリチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。

0℃における50サイクル放電量維持率は66%であった。また20℃における100サイクル放電量維持率は85%であった。表1に負極組成比率、0℃における50サイクル放電量維持率、20℃における100サイクル放電量維持率を示す。

【0036】

【表1】

	負極組成比率			0℃での 50サイクル 放電量 維持率(%)	20℃での 100サイクル 放電量 維持率(%)
	(A) 非黒鉛質炭素で 被覆した黒鉛材料	(B) 被覆を施していない 黒鉛材料	(C) 平均粒径が2~8 μ mの炭素材料		
実施例1	50wt%	50wt% (鱗片状黒鉛)		92	92
実施例2	80wt%	20wt% (鱗片状黒鉛)		92	88
実施例3	20wt%	80wt% (鱗片状黒鉛)		85	90
実施例4	40wt%	40wt% (鱗片状黒鉛)	20wt%	93	95
実施例5	50wt%	50wt% (繊維状黒鉛)		95	93
実施例6	40wt%	40wt% (繊維状黒鉛)	20wt%	94	96
比較例1	100wt%			94	75
比較例2	90wt%	10wt% (鱗片状黒鉛)		90	76
比較例3	10wt%	90wt% (鱗片状黒鉛)		68	84
比較例4		100wt%		66	85

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、以上のように負極として表面被覆された黒鉛材料に対して被覆を行なっていない

い黒鉛材料を特定範囲で混合された材料を用いることにより、高容量であり、かつ良好な室温及び低温での容量維持率を兼ね備えた非水電解液二次電池を実現できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 大橋 正寛
神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号
旭化成工業株式会社内

F ターム (参考) 5H003 AA02 AA04 BA03 BB01 BC01
BC05 BC06 BD02 BD04 BD05
5H014 AA01 BB06 CC01 EE08 HH01
HH06
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05
AL06 AL07 AL19 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 CJ08 CJ22
DJ16 DJ17 HJ01 HJ05 HJ07
HJ13